

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-099164

(43)Date of publication of application : 12.04.1994

(51)Int.Cl.

C02F 1/02

(21)Application number : 03-022044

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 15.02.1991

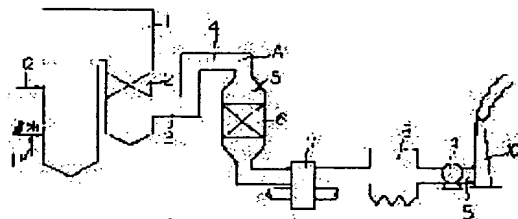
(72)Inventor : OBAYASHI YOSHIKI  
IIIDA KOZO

## (54) METHOD FOR TREATING RECYCLED DENITRATION CATALYST SOLUTION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To reduce the cost for catalyst regeneration and commercialize the removal of heavy metals accumulated in a denitration catalyst by injecting regenerating water or an aqueous oxalic acid solution for regeneration into a combustion gas generation furnace as the water and the solution generate during the regeneration of deteriorated denitration catalyst for recovery of its performance.

**CONSTITUTION:** Regenerating water or an aqueous oxalic acid solution for regeneration which generate during the regeneration of the deteriorated denitration catalyst using water or an aqueous oxalic acid solution for the recovery of the performance of the catalyst, is injected through a regenerating solution injection line 11 located halfway through a heavy oil injection line for a boiler 1 or a regenerating solution injection line near a combustion burner. Then heavy metal elements contained in the regenerating water or the aqueous oxalic acid solution for regeneration become fine oxide particles, under the high temperature atmosphere of the boiler 1, which in turn, reach a flue 3 through an economizer 2 together with exhaust gas, and are conducted to a gas concurrent catalytic layer 6, an air heater 7, and an electric dust collector 8. There the fine oxide particles of heavy metal elements are removed with fine particles such as uncombusted in the exhaust gas. The exhaust gas thus rendered harmless ecologically is released from a chimney.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2994769

[Date of registration] 22.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2994769号

(45)発行日 平成11年(1999)12月27日

(24)登録日 平成11年(1999)10月22日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

C 0 2 F 1/02

識別記号

Z A B

F I

C 0 2 F 1/02

Z A B B

請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-22044  
(22)出願日 平成3年(1991)2月15日  
(65)公開番号 特開平6-99164  
(43)公開日 平成6年(1994)4月12日  
審査請求日 平成8年(1996)7月11日

(73)特許権者 000006208  
三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号  
(72)発明者 尾林 良昭  
広島市西区観音新町四丁目6番22号 三  
菱重工業株式会社 広島研究所内  
(72)発明者 飯田 耕三  
広島市西区観音新町四丁目6番22号 三  
菱重工業株式会社 広島研究所内  
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)  
  
審査官 富士 良宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 脱硝触媒再生液の処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ボイラからの燃焼排ガスの脱硝に使用して脱硝性能の低下又はSO<sub>2</sub>酸化能が上昇した脱硝触媒を、水又はしゅう酸水溶液で再生処理して性能を回復させる際に発生する再生水又は再生しゅう酸水溶液を、上記ボイラの炉内に注入することを特徴とする脱硝触媒再生液の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は排ガス中の窒素酸化物の除去に適用される触媒の再生液の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】排ガス中のNO<sub>x</sub>は近年光化学スモッグの原因物質の一つとして注目され、その除去法が種々提案されているが、その中でアンモニアを還元剤として触

媒の存在下、NO<sub>x</sub>を無害な窒素まで還元せしめる接触還元法がすでに数多く実用化されている。ここで用いられる触媒はバナジウム-タングステナーチタニア系触媒あるいはタングステナーチタニア系触媒が主として適用されている。

【0003】しかしながら、C重油等の硫黄分の高い重油の燃焼排ガス中にはSO<sub>2</sub>の他にバナジウム、ニッケル、鉄等の重金属類や芒硝等のアルカリ塩を含むダストが存在し、該排ガスの長時間の使用により触媒表面にダスト中の成分が付着、蓄積するため、触媒の脱硝性能の低下あるいはSO<sub>2</sub>酸化能が上昇する現象が認められる。

【0004】一般に脱硝性能の低下はナトリウムおよびカリウム等のアルカリ成分の触媒への蓄積によるものであり、またSO<sub>2</sub>酸化能の上昇はバナジウム、ニッケル

および鉄等の重金属成分の触媒への蓄積によることが知られている。

【0005】このようにして脱硝性能が低下した触媒あるいはSO<sub>2</sub>酸化能が上昇した触媒は実用効果を失なうため、廃棄するかもしくは経済的な再生手段を講じる必要がある。従来より触媒の再生方法としては、アルカリ成分の除去には水洗が、またバナジウムを主体とした重金属成分の除去にはしゅう酸水溶液による洗浄等が提案され、有効であることが認められている。

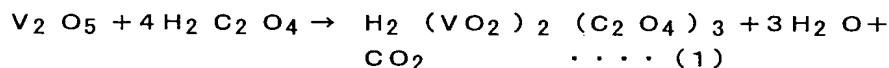
【0006】現在アルカリ成分の除去については、水洗再生が実用化されているものの、バナジウムを主体とした重金属の除去については、再生後の重金属を含有するしゅう酸水溶液の処理に多大な費用を必要とするため、実用化されていないのが現状である。

【0007】

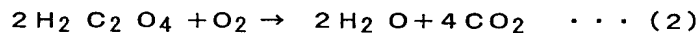
【発明が解決しようとする課題】脱硝性能が低下した触媒あるいはSO<sub>2</sub>酸化率が上昇した触媒の再生方法としては性能の回復はもちろんであるが、もう一つの要件として、費用が安く行えることがポイントとされる。

【0008】しかし、再生に用いられた水あるいはしゅう酸水溶液中には主としてバナジウムに起因するものと考えられる着色が認められ、前者は黄色を、後者は深青色を示すと共に、これらの溶液中には工場排水の排出規制できびしく規制されている鉄等の重金属元素が含まれているため、そのまま排出することはできず、何らかの処理をして規制値以下とした後、排出する必要がある、これらの設備および処理、費用が多面で経済的に不利である。

【0009】本発明は上記技術水準に鑑み、劣化脱硝触



【0013】ここでバナジウムの溶解に用いられるしゅう酸は全体の数%程度であり、残りは未反応分として水溶液中に残留することになる。しゅう酸は酸であり、その水溶液も当然酸性を示し、公共水域への放流に際しては水酸化ナトリウム等のアルカリ薬剤による中和処理が必要であると共に、溶解した重金属元素の沈でん処理等に多大な設備、費用が必要になる。



【0015】次に本発明を図1に示す重油焚きボイラの排ガス処理系統図を用いて説明する。ボイラ1の重油注入ライン途中の処理液注入ライン11あるいは燃焼バーナーの近辺に設けられた処理液注入ライン12から触媒再生処理液を注入する。処理液中に含まれる重金属元素はボイラ1内の高温雰囲気下で酸化物の微粒子となり、排ガスと共にエコノマイザー出口2から煙道3に至り、ガス並行流触媒層6、エアヒータ7、電気集塵器8に導かれる。ここで重金属元素の酸化物の微粒子は排ガス中に含まれる未燃カーボン等の微粒子と共に除去され、無害化された排ガスとして、排ガスブロワ9を通り、煙突1

媒の再生液の合目的な処理方法を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明はボイラからの燃焼排ガスの脱硝に使用して脱硝性能の低下又はSO<sub>2</sub>酸化能が上昇した脱硝触媒を、水又はしゅう酸水溶液で再生処理して性能を回復させる際に発生する再生水又は再生しゅう酸水溶液を、上記ボイラの炉内に注入することを特徴とする脱硝触媒再生液の処理方法である。

【0011】更に詳述すると、本発明はボイラからの燃焼排ガスの脱硝に使用し、排ガス中のダスト成分の蓄積により、脱硝性能が低下あるいはSO<sub>2</sub>酸化能が上昇した触媒、例えばバナジウム－タングステン－チタン系又はタングステン－チタン系触媒の再生時に発生するバナジウム、ニッケルおよび鉄等の重金属元素を含有する水又はしゅう酸水溶液を、上記ボイラの炉内に重油等の燃料中に混合あるいは単独で注入する方法であり、これにより触媒の再生時に発生する重金属を含有する水溶液を安価に処理することができる。

【0012】

【作用】触媒表面に蓄積するバナジウム、ニッケルおよび鉄等は硫酸塩あるいは酸化物の形態で存在し、この内バナジウムが全体の8割以上を占めている。バナジウム化合物を溶解する手段としてはしゅう酸水溶液が最も有効であり、我々が行った実験の結果によれば、水では2割程度しか溶解できない場合においても、1規定のしゅう酸水溶液中に室温で4時間放置すれば下記の反応式

(1)の如く、ほぼ完全にバナジウムが溶解することが明らかとなっている。

【0014】しかしここで本発明を用いれば、ボイラの炉内でしゅう酸は下記の反応式(2)の如く、酸化分解して無害な水と炭酸ガスに変化する。一方しゅう酸に溶解している重金属元素は安定な酸化物となって、燃料中の無機化合物および未燃カーボンと同様に、後流のダスト捕集機で捕集され、安価に処理される。

0から大気中へ放出される。

【0016】

【実施例】(例1)

図1に示すような構成の重油焚き排煙脱硝実機プラントを用いて、本発明の一実施例の評価テストを行った。TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系触媒を1N-しゅう酸水溶液で処理した時の該触媒の組織変化を下記表1に示す。

【表1】表 1

	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
初 期	88.9	10.5	0.6
再生前	88.2	10.4	1.4
再生後	88.8	10.5	0.7

【0017】再生に使用した1N-しゅう酸水溶液には620mg/lのVが含まれていた。このしゅう酸水溶液を重油に対して燃焼に障害しない程度（重量比で1000分の1程度）を添加し、十分混合したものを重油と共にボイラ1内に注入ライン11より連続的に投入した。

【0018】煙道のA点で排ガスをサンプリングし、ガ

ス中の有機カーボン濃度を分析し、残留しゅう酸の有無を、また煙道のB点で排ガス中のダストを捕集しVを分析した。その結果を後記の表2に併せて示す。

【0019】（例2）例1と同一条件の再生に使用した1N-しゅう酸水溶液を、図1の注入ライン12よりボイラ1の燃焼バーナ近辺に注入し、例1と同様の分析を行い、その結果を後記の表2に併せて示す。

【0020】（例3）例1に示した同じ劣化したTiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系触媒を水で処理したところ、その水には100mg/lのVが含まれていた。この処理水を例1と同様に重油と共にボイラ1内に投入し、例1と同様に分析した結果を後記の表2に併せて示す。

【0021】（比較例）再生液をボイラ1内に注入しない場合の通常運転についても例1と同様な分析を行ない、その結果を下記の表2に併せて示す。

【表2】

表 2

	有機カーボン（Cとして）(ppm)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )
例 1	5.0	<1.0
例 2	5.0	<1.0
例 3	5.0	<1.0
比較例	5.0	<1.0

【0022】上記の分析結果から、しゅう酸は炉内で完全に炭酸ガスに分解し、無害化していることが、また再生液中のパナジウムは完全に電気集塵器で捕集され、無害化していることが明らかとなった。

【0023】

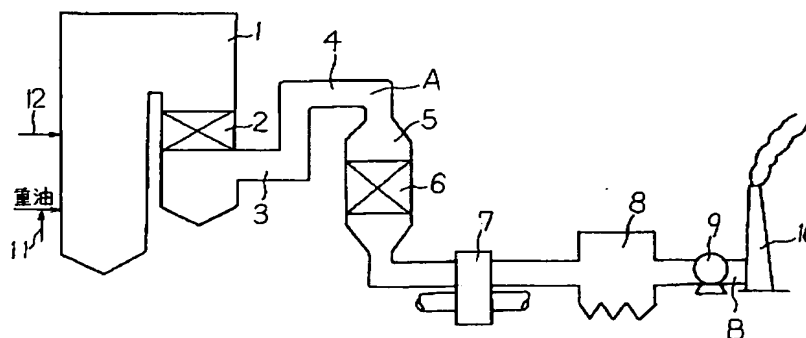
【発明の効果】本発明によれば、触媒再生液をボイラの

炉内に注入するという簡単な方法により、触媒の再生費用が低減され、しゅう酸水溶液又は水による脱硝触媒に蓄積した重金属成分の除去の実用化が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を説明するための重油焚きボイラの排ガス処理系統図。

【図1】



## フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭57-180433 (JP, A)  
特開 昭54-10294 (JP, A)  
特開 昭50-2671 (JP, A)  
特開 昭58-17880 (JP, A)  
特開 昭51-134374 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 6, DB名)  
C02F 1/02  
B01J 23/92, 38/48, 38/60  
C07C 51/64, 55/06